

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 5 月 27 日 (27.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/044050 A1

(51) 国際特許分類: C08L 23/22, C08J 3/24

府 大阪市中央区 高津 3-3-3 7 Osaka (JP). 青山 泰三 (AOYAMA, Taizo) [JP/JP]; 〒676-0025 兵庫県 高砂市 西畑 4-1 3-1 0 Hyogo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013274

(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 16 日 (16.10.2003)

(74) 共通の代表者: 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION); 〒530-8288 大阪府 大阪市北区 中之島 3 丁目 2-4 Osaka (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-326407

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

2002 年 11 月 11 日 (11.11.2002) JP

特願 2002-376757

2002 年 12 月 26 日 (26.12.2002) JP

特願 2003-190111 2003 年 7 月 2 日 (02.07.2003) JP

特願 2003-191722 2003 年 7 月 4 日 (04.07.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府 大阪市北区 中之島 3 丁目 2-4 Osaka (JP).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木村 勝彦 (KIMURA, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒673-0042 兵庫県 明石市 東藤江 2-1-6 1 Hyogo (JP). 野田 憲治 (NODA, Kenji) [JP/JP]; 〒675-0062 兵庫県 加古川市 加古川町 美乃利 3-1-1 0 2 Hyogo (JP). 中林 裕晴 (NAKABAYASHI, Hiironari) [JP/JP]; 〒542-0072 大阪

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 熱可塑性エラストマー組成物

(57) Abstract: A thermoplastic elastomer composition which not only retains the vibration-damping properties characteristic of isobutylene polymers but also is rich in flexibility and excellent in moldability and rubbery properties and especially has improved compression set characteristics. The thermoplastic elastomer composition is characterized by comprising: (A) a composition obtained by crosslinking, with melt-kneading, an alkenyl-terminated isobutylene polymer with a hydrosilylated compound in the presence of at least one member selected from the group consisting of thermoplastic aromatic vinyl elastomers and olefin resins; and (B) at least one member selected from the group consisting of thermoplastic aromatic vinyl elastomers and olefin resins.

(57) 要約: イソブチレン系重合体の特徴である制振性を保持した上で、柔軟性に富み、成形加工性、ゴムの特性に優れ、特に圧縮永久歪み特性を向上させた熱可塑性エラストマー組成物を提供するものである。(A) 末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体が、芳香族ビニル系熱可塑性エラストマーおよびオレフィン系樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種の存在下で、ヒドロシリル基含有化合物により溶融混練下で架橋された組成物、(B) 芳香族ビニル系熱可塑性エラストマーおよびオレフィン系樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種、からなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物により達成される。

WO 2004/044050 A1

明細書

熱可塑性エラストマー組成物

技術分野

- 5 本発明は、イソプチレン系重合体の特徴である制振性を保持した上で、柔軟性に富み、成形加工性、ゴムの特性に優れ、特に圧縮永久歪み特性を向上させた、新規な熱可塑性エラストマー組成物に関するものである。

背景技術

- 10 従来、弾性を有する高分子材料としては、天然ゴムまたは合成ゴムなどのゴム類に架橋剤や補強剤などを配合して高温高压下で架橋したものが汎用されている。しかしながらこの様なゴム類では、高温高压下で長時間にわたって架橋及び成形を行う工程が必要であり、加工性に劣る。また架橋したゴムは熱可塑性を示さないため、熱可塑性樹脂のようにリサイクル成形が一般的に不可能である。その
- 15 ため、通常の熱可塑性樹脂と同じように熱プレス成形、射出成形、及び押出し成形などの汎用の熔融成形技術を利用して成型品を簡単に製造することのできる熱可塑性エラストマーが近年種々開発されている。このような熱可塑性エラストマーには、現在、オレフィン系、ウレタン系、エステル系、スチレン系、塩化ビニル系などの種々の形式のポリマーが開発され、市販されている。
- 20 これらのうちで、スチレン系熱可塑性エラストマーは、柔軟性に富み、常温で良好なゴム弾性に優れている。スチレン系熱可塑性エラストマーとしては、スチレンーブタジエーンスチレンブロック共重合体（SBS）やスチレンーイソプレ
- 25 ーンスチレンブロック共重合体（SIS）、またそれらを水素添加したスチレンーエチレンブチレンスチレンブロック共重合体（SEBS）やスチレンーエチレンブチレンーエチレンブチレンブロック共重合体（SEPS）などが開発されている。
- しかし、これらのブロック共重合体は、圧縮永久歪み特性が不十分であった。
- 一方、柔軟性に富み、常温で良好なゴム弾性に優れ、さらにイソプチレン系重合体の特徴である制振性、ガスバリアー性、密封性に優れた熱可塑性エラストマ

ーとして、イソブチレンを主体とする重合体ブロックと、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロックとを含有するイソブチレン系ブロック共重合体が再公表特許WO 93/14135号公報にて開示されている。しかしながら、このイソブチレン系ブロック共重合体も、前述のスチレン系熱可塑性エラストマー同様に、圧縮永久歪み特性が不十分であるという問題があった。

このイソブチレン系ブロック共重合体の圧縮永久歪み特性を改良する手法として、再公表特許WO 98/14518号公報では、イソブチレンを主体とする重合体ブロックを含有するイソブチレン系ブロック共重合体とゴムの架橋物からなる熱可塑性重合体組成物が、また、特開平11-293083号公報では、イソブチレン系ブロック共重合体、結晶性ポリオレフィンおよび可塑剤（軟化剤）からなる組成物が開示されている。これらの組成物は、イソブチレン系重合体の特徴を保持した上で圧縮永久歪み特性が改善されてはいるものの、より良好な圧縮永久歪み特性を有する熱可塑性エラストマー組成物が求められている。

15 発明の開示

本発明の目的は、上述の従来技術の課題に鑑み、イソブチレン系重合体の特徴である制振性に優れ、柔軟性や、成形加工性、ゴムの特性を有した上で、圧縮永久歪み特性の改良された熱可塑性エラストマー組成物を提供することにある。

本発明者らは、鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、（A）末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体が、芳香族ビニル系熱可塑性エラストマーおよびオレフィン系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の存在下で、ヒドロシリル基含有化合物により溶融混練下で架橋された組成物と、（B）芳香族ビニル系熱可塑性エラストマーおよびオレフィン系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種、からなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

好ましい実施態様としては、（A）成分において、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体100重量部に対し、芳香族ビニル系熱可塑性エラストマーおよびオレフィン系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の含有量

が5～100重量部であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

好ましい実施態様としては、(A)成分の合計量100重量部に対し、(B)成分の含有量が5～100重量部であることを特徴とする熱可塑性エラストマー

5 組成物に関する。

好ましい実施態様としては、(A)成分中の、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体100重量部に対し、さらに軟化剤(C)を1～300重量部含むことを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

10 好ましい実施態様としては、(A)成分中の、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体が、アリルトリメチルシランと塩素の置換反応により末端にアリル基が導入されたものであることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

15 好ましい実施態様としては、(A)成分中の、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体の数平均分子量が、1,000～500,000であり、1分子あたり少なくとも0.2個のアルケニル基を末端に有する重合体であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

好ましい実施態様としては、(A)成分中の、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体が、イソブチレンを50重量%以上含む重合体であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

20 好ましい実施態様としては、(A)成分、及び(B)成分中の芳香族ビニル系熱可塑性エラストマーが、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック(a)とイソブチレンを主体とする重合体ブロック(b)からなるブロック共重合体であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

25 好ましい実施態様としては、(A)成分、及び(B)成分中の芳香族ビニル系熱可塑性エラストマーが、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック(a)ーイソブチレンを主体とする重合体ブロック(b)ー芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック(a)の構造を示す重量平均分子量が40,000～200,000のトリブロック共重合体であることを特徴とする熱可塑性エラ

ストマー組成物に関する。

好ましい実施態様としては、(A)成分中のオレフィン系樹脂がポリプロピレンであることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

5 好ましい実施態様としては、(A)成分中のオレフィン系樹脂がポリエチレンであることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

好ましい実施態様としては、(B)成分中のオレフィン系樹脂がポリプロピレンであることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

好ましい実施態様としては、(B)成分中のオレフィン系樹脂がポリエチレンであることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

10 好ましい実施態様としては、(A)成分中のオレフィン系樹脂がランダムポリプロピレンであることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

好ましい実施態様としては、(A)成分中のオレフィン系樹脂が高密度ポリエチレンであることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

15 好ましい実施態様としては、(B)成分中のオレフィン系樹脂がランダムポリプロピレンであることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

好ましい実施態様としては、(B)成分中のオレフィン系樹脂が高密度ポリエチレンであることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

好ましい実施態様としては、軟化剤(C)がパラフィン系オイルであることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

20 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、(A)末端にアルケニル基を有するイソプチレン系重合体が、芳香族ビニル系熱可塑性エラストマーおよびオレフィン系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の存在下で、ヒドロシリル基含有化合物により溶融混練下で架橋された組成物と、(B)芳香族ビニル系熱可塑性エラストマーおよびオレフィン系樹脂からなる群より選択される少なくとも
25 1種とからなるものである。

本発明に使用される、末端にアルケニル基を有するイソプチレン系重合体は、イソプチレンが50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上を占める重合体である。イソプチレン系重合体中の、イソプチレン

以外の単量体としては、カチオン重合可能な単量体成分であれば特に限定されないが、芳香族ビニル類、脂肪族オレフィン類、イソブレン、ブタジエン、ジビニルベンゼン等のジエン類、ビニルエーテル類、 β -ピネン等の単量体が例示できる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

- 5 イソブチレン系重合体の数平均分子量に特に制限はないが、1,000から500,000が好ましく、5,000から200,000が特に好ましい。数平均分子量が1,000未満の場合、機械的な特性が十分に発現されず、また、500,000を超える場合、成形性の低下が大きい。

- 10 末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体のアルケニル基とは、ヒドロシリル基含有化合物による架橋反応に対して、活性のある炭素-炭素二重結合を含む基であれば特に制限されるものではない。具体例としては、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環式不飽和炭化水素基を挙げること
15 ができる。

- イソブチレン系重合体の末端へのアルケニル基の導入方法としては特開平3-152164号公報や特開平7-304909号公報に開示されているような、水酸基などの官能基を有する重合体に不飽和基を有する化合物を反応させて重合体に不飽和基を導入する方法が挙げられる。またハロゲン原子を有する重合体に
20 不飽和基を導入するためにはアルケニルフェニルエーテルとのフリーデルクラフツ反応を行う方法、ルイス酸存在下アリルトリメチルシラン等との置換反応を行う方法、種々のフェノール類とのフリーデルクラフツ反応を行い水酸基を導入した上でさらに前記のアルケニル基導入反応を行う方法などが挙げられる。さらに
25 米国特許第4316973号、特開昭63-105005号公報、特開平4-288309号公報に開示されているように単量体の重合時に不飽和基を導入することも可能である。この中でもアリルトリメチルシランと塩素の置換反応により末端にアリル基を導入したものが、反応性の点から好ましい。

イソブチレン系重合体の末端のアルケニル基の量は、必要とする特性によって

任意に選ぶことができるが、架橋後の圧縮永久歪みの観点から、1分子あたり少なくとも0.2個のアルケニル基を末端に有する重合体であることが好ましい。0.2個未満であると、架橋による圧縮永久歪みの改善効果が十分に得られない場合がある。

- 5 本発明に使用される芳香族ビニル系熱可塑性エラストマーの構造としては、ランダム共重合体でも、ブロック共重合体でも特に制限はないが、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック (a) とイソブチレンを主体とする重合体ブロック (b) からなるブロック共重合体であることが好ましい。また芳香族ビニル系熱可塑性エラストマーは、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック (a) と共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック (c) からなるブロック共重合体、及びこれを水素添加して得られるブロック共重合体であることが好ましい。この中でも引張り強度が高くなるという点から、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック (a) - イソブチレンを主体とする重合体ブロック (b) - 芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック (a) からなるトリ
- 10 ブロック共重合体が特に好ましい。
- 15 ブロック共重合体が特に好ましい。

- イソブチレンを主体とする重合体ブロックとは、イソブチレンが50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上を占めるブロックのことをいう。イソブチレンを主体とする重合体ブロック中の、イソブチレン以外の単量体は、カチオン重合可能な単量体成分であれば特に限定されないが、
- 20 芳香族ビニル類、脂肪族オレフィン類、イソプレン、プタジエン、ジビニルベンゼン等のジエン類、ビニルエーテル類、 β -ピネン等の単量体が例示できる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

- 芳香族ビニル系化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、p-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、メトキシスチレン、インデン、ジビニルベンゼン、N, N-ジメチルー p-アミノエチルスチレン、N, N-ジエチルー p-アミノエチルスチレン、ビニルピリジン等が挙げられる。上記化合物の中でもコストと物性及び生産性のバランスからスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、イン
- 25 クロスチレン、メトキシスチレン、インデン、ジビニルベンゼン、N, N-ジメチルー p-アミノエチルスチレン、N, N-ジエチルー p-アミノエチルスチレン、ビニルピリジン等が挙げられる。上記化合物の中でもコストと物性及び生産性のバランスからスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、イン

デンが好ましく、その中から 2 種以上選んでもよい。

共役ジエン化合物としては 1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、クロロプレンなどが挙げられるが、工業的に利用でき、また物性の優れた水添ジエン系重合体を得るには、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエンが好ましく、1, 3-ブタジエン、イソプレンが特に好ましい。

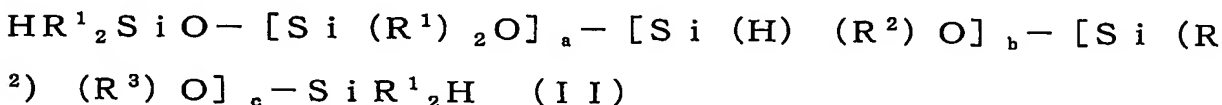
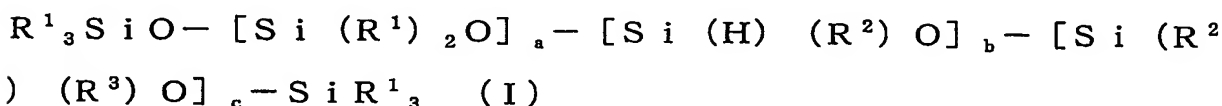
芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー中の芳香族ビニル化合物の割合に関しては、特に制限はないが、物性と加工性のバランスから、芳香族ビニル化合物が 5 ~ 80 重量%であることが好ましく、芳香族ビニル化合物が 10 ~ 40 重量%であることが特に好ましい。

芳香族ビニル系熱可塑性エラストマーの数平均分子量にも特に制限はないが、15,000 から 500,000 が好ましく、40,000 から 200,000 が特に好ましい。数平均分子量が 15,000 未満の場合、引張特性などの機械的な特性が不十分となる傾向があり、また、500,000 を超える場合、成形性の低下が著しい傾向がある。

本発明で用いるオレフィン系樹脂とは、エチレンおよび炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィンから選ばれる単量体を主成分とする単独重合体または共重合体である。このような例としては、ポリエチレン（高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン）、ポリプロピレン（アイソタクチック-ホモポリプロピレン、ランダムポリプロピレン、ブロックポリプロピレン、シンジオタクチック-ホモポリプロピレン）、ポリ-1-ブテン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-1-オクテン共重合体などが挙げられる。耐熱性の観点から、結晶性を有する、ポリプロピレンおよびポリエチレンが好ましく例示される。さらに、機械特性の観点からは、ランダムポリプロピレンが最も好ましく、圧縮永久歪み特性の観点からは、高密度ポリエチレンが最も好ましく例示される。

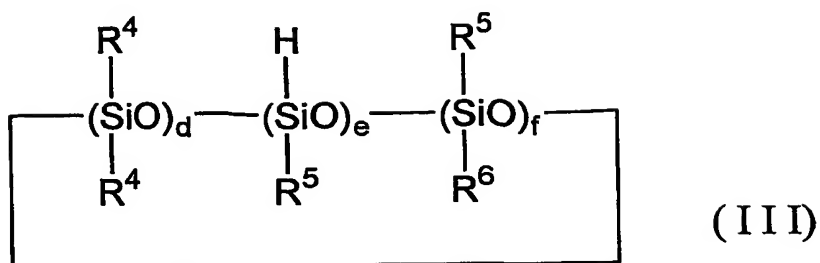
本発明において、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体は、芳香族ビニル系熱可塑性エラストマーおよびオレフィン系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の存在下で、ヒドロシリル基含有化合物により、熔融混練下で架橋されてなる組成物を形成している。このような手法は、一般に動的架橋と称され、通常の化学架橋（静的架橋）と異なり、熔融混練下で架橋反応が進行することで、生成したポリマーネットワークが剪断力により分断され、架橋後も熱可塑性を示すことが特徴である。本来、イソブチレン系重合体には架橋性の官能基がなく、また、架橋反応として汎用的に用いられるラジカル反応では分解反応が起こりやすいという傾向があった。本発明では、イソブチレン系重合体の末端にアルケニル基を導入することで、ヒドロシリル化反応を可能とし、ヒドロシリル基含有化合物を架橋剤として使用する架橋反応を可能としている。このヒドロシリル化反応には、副生成物の発生がなく、また不要な副反応を起こさない等の利点がある。

本発明において、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体の架橋物を得るためのヒドロシリル基含有化合物としては特に制限はなく、各種のものをを用いることができる。すなわち、一般式（I）または（I I）で表される鎖状ポリシロキサン；

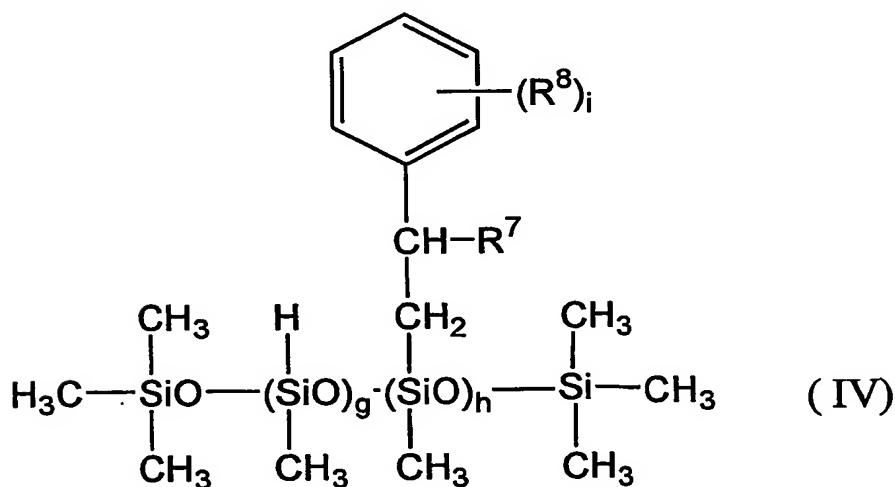


（式中、 R^1 および R^2 は炭素数1～6のアルキル基、または、フェニル基、 R^3 は炭素数1～10のアルキル基またはアラルキル基を示す。 a は $0 \leq a \leq 100$ 、 b は $2 \leq b \leq 100$ 、 c は $0 \leq c \leq 100$ を満たす整数を示す。）

一般式（I I I）で表される環状シロキサン；



- (式中、 R^4 および R^5 は炭素数1～6のアルキル基、または、フェニル基、 R^6 は炭素数1～10のアルキル基またはアラルキル基を示す。 d は $0 \leq d \leq 8$ 、 e は $2 \leq e \leq 10$ 、 f は $0 \leq f \leq 8$ の整数を表し、かつ $3 \leq d + e + f \leq 10$ を満たす。)等の化合物を用いることができる。さらに上記のヒドロシリル基(Si-H基)を有する化合物のうち、相溶性が良いという点から、特に下記の一般式(IV)で表されるものが好ましい。



- (式中、 g 、 h は整数であり $2 \leq g + h \leq 50$ 、 $2 \leq g$ 、 $0 \leq h$ である。 R^7 は水素原子またはメチル基を表し、 R^8 は炭素数2～20の炭化水素基で1つ以上の芳香環を有していても良い。 i は $0 \leq i \leq 5$ の整数である。)

- 末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体とヒドロシリル基含有化合物は任意の割合で混合することができるが、反応性の面から、アルケニル基のヒドロシリル基に対するモル比が5～0.2の範囲にあることが好ましく、さらに、2.5～0.4であることが特に好ましい。モル比が5以上になると架橋が不十分でべとつきがあり、圧縮永久歪み特性が悪化する傾向が見られ、また、0.

2 より小さいと、架橋後も活性なヒドロシリル基が大量に残るので、加水分解により水素ガスが発生し、クラックやボイドを生じやすい傾向がある。

5 イソブチレン系重合体とヒドロシリル基含有化合物との架橋反応は、2成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、架橋触媒（ヒドロシリル化触媒）を添加することができる。このような架橋触媒としては特に限定されず、例えば、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。

ラジカル開始剤としては特に限定されず、例えば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、 α , α' -ビス(*t*-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*m*-クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドの
10 ようなアシルペルオキシド、過安息香酸-*t*-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、1, 1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾイソブチロバレロニトリルのようなアゾ化合物等を挙げることができる。
20

また、遷移金属触媒としても特に限定されず、例えば、白金単体、アルミナ、
25 シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジアルケニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, RhCl_3 , RuCl

I_3 , IrCl_3 , FeCl_3 , AlCl_3 , $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 , TiCl_4 等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。これらのうち、相溶性、架橋効率、スコーチ安定性の点で、白金ビニルシロキサンが最も好ましい。

- 5 触媒量としては特に制限はないが、イソブチレン系重合体のアルケニル基 1 mol に対し、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ mol の範囲で用いるのが良く、好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6}$ mol の範囲で用いるのがよい。 10^{-8} mol より少ないと架橋が十分に進行しない傾向がある。また、 10^{-1} mol 以上用いても明確な効果は見られないため、経済性の面から、 10^{-1} mol よりも少ないことが好ましい。
- 10 本発明において、(A) 成分中の芳香族ビニル系熱可塑性エラストマーおよびオレフィン系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の配合量は、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 100 重量部に対し、0.5～900 重量部、好ましくは 5～100 重量部である。配合量が 900 重量部を越えると、圧縮永久歪み特性が悪化する傾向にある。また、100 重量部以下の場合
- 15 、アルケニル基の濃度が十分に高いため、架橋反応の反応速度が速く好ましい。一方、0.5 重量部を下回ると成形性の低下が著しくなる傾向にある。

本発明の (A) 成分である、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体が、芳香族ビニル系熱可塑性エラストマーおよびオレフィン系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の存在下で、ヒドロシリル基含有化合物により溶

20 融混練下で架橋された組成物は、以下に例示する方法によって製造することができる。

例えば、ラボプラストミル、ブラベンダー、バンバリーミキサー、ニーダー、ロール等のような密閉型または開放型のバッチ式混練装置を用いて製造する場合は、予め混合した架橋剤以外の全ての成分を混練装置に投入し、均一になるまで

25 溶融混練し、次いでそれに架橋剤を添加して架橋反応が十分に進行したのち、溶融混練を停止する方法が挙げられる。

また、単軸押出機、二軸押出機等のように連続式の溶融混練装置を用いて製造する場合は、架橋剤以外の全ての成分を予め押出機などの溶融混練装置によって

均一になるまで熔融混練した後ペレット化し、そのペレットに架橋剤をドライブレンドした後、更に押出機やバンバリーミキサーなどの熔融混練装置で熔融混練して、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体を動的に架橋する方法や、架橋剤以外のすべての成分を押出機などの熔融混練装置によって熔融混練し、そこに押出機のシリンダーの途中から架橋剤を添加して更に熔融混練し、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体を動的に架橋する方法などが挙げられる。

熔融混練を行うに当たっては、140～210℃の温度範囲が好ましく、150～200℃の温度範囲がさらに好ましい。熔融混練温度が140℃よりも低いと、芳香族ビニル系熱可塑性エラストマーおよびオレフィン系樹脂が熔融せず、十分な混合ができない傾向があり、210℃よりも高いと、イソブチレン系重合体の熱分解が起こりやすくなる傾向がある。

本発明では、(A)成分である動的架橋組成物に、さらに(B)成分である芳香族ビニル系熱可塑性エラストマーおよびオレフィン系樹脂からなる群から選択される少なくとも1種を配合する点が特徴である。このように二段階の工程とすることで、(A)成分を製造する段階では、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体の割合を多くし、架橋反応の反応速度を高めることができるというメリットがある。特に、(C)成分として軟化剤を添加する場合には、そのメリットが顕著である。また、(A)成分中の芳香族ビニル系熱可塑性エラストマーおよびオレフィン系樹脂の種類や分子量によって、反応条件の最適点が異なるが、二段階の工程とすることで、(A)成分を製造する段階で使用する芳香族ビニル系熱可塑性エラストマーおよびオレフィン系樹脂の種類や分子量を一定に保ち、(B)成分の種類や分子量を選択することで、最終的に得られる熱可塑性エラストマー組成物の特性を広い範囲でコントロールすることが可能となる。さらには、架橋反応を阻害するような官能基を持つ成分を配合することも可能である。

本発明において、(B)成分である、芳香族ビニル系熱可塑性エラストマーおよびオレフィン系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の配合量は、(

A) 成分の合計量 100 重量部に対し、5～200 重量部であることが好ましく、5～100 重量部であるのがさらに好ましい。(B) 成分の配合量が 200 重量部を越えると、圧縮永久歪み特性の悪化が著しくなる傾向にあり、5 重量部より少なくなると成形性が著しく低くなる傾向にある。

- 5 本発明の (A) 成分に、(B) 成分を熔融混練するには、公知の方法を採用すればよく、前述のバッチ式混練装置や連続式混練装置を使用することができる。例えば、(A) 成分と、(B) 成分を計量した後、タンブラーや、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー等で混合した後、押出機や、バンバリーミキサー、ロール等で熔融混練する方法が挙げられる。このときの混練温度は、特に限定はないが、100～250℃の範囲が好ましく、150～220℃の範囲がより好ましい。混練温度が 100℃よりも低くなると、熔融が不十分となる傾向があり、250℃よりも高くなると、加熱による劣化が起こり始める傾向がある。

- 15 本発明の組成物には、上述の (A) 成分と (B) 成分に加えて、成形性や柔軟性を向上させるため、さらに軟化剤 (C) を添加することができる。軟化剤としては、ゴムの加工の際に用いられる鉱物油、または、液状もしくは低分子量の合成油を用いることができる。軟化剤と可塑剤は、同様の意味で用いられることが多く、本発明においても、特に区別されるものではない。

- 20 鉱物油としては、パラフィン系オイル、ナフテン系オイル、及び芳香族系の高沸点石油成分が挙げられる。このなかでも架橋反応を阻害しないパラフィン系オイルが好ましい。液状もしくは低分子量の合成油としては、ポリブテン、水添ポリブテン、液状ポリブタジエン、水添液状ポリブタジエン、液状ポリ α -オレフィン類等が挙げられる。これらの軟化剤は単独で用いても、複数を混合して用いてもよい。

- 25 軟化剤 (C) の配合量は、末端にアルケニル基を有するイソプチレン系重合体 100 重量部に対し、1～300 重量部であることが好ましい。配合量が 300 重量部を越えると、べとつきが生じたり、機械的強度の低下が起こる傾向がある。

また本発明の組成物には、さらには、各用途に合わせた要求特性に応じて、物

性を損なわない範囲で、他の熱可塑性樹脂や熱可塑性エラストマー、ゴム、安定剤や充填剤などの添加剤などを適宜配合することができる。熱可塑性樹脂としては、例えば、マレイン酸や無水マレイン酸、グリシジルメタクリレートなどで変性されたポリオレフィン、ポリメチルペンテン、環状オレフィン（共）重合体、

5 ポリスチレン、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ABS樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニルなどが挙げられる。熱可塑性エラストマーとしては、例えば、オレフィン系、塩ビ系、ウレタン系、エステル系、アミド系などのエラストマーが挙げられる。

10 ゴムとしては、例えば、天然ゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム、アクリルゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴムなどが挙げられる。添加剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系やリン系、イオウ系の酸化防止剤や、ヒンダードアミン系の紫外線吸収剤、光安定剤、顔料、界面活性剤、難燃剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、滑剤、シリコーンオイル、充填

15 剤、補強剤等を適宜配合することができる。充填剤の中でも無機充填剤としては、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、その他のカルシウム系充填剤、ハードクレー、ソフトクレー、カオリンクレー、タルク、湿式シリカ、乾式シリカ、無定形シリカ、ウォラストナイト、合成ないし天然ゼオライト、ケイソウ土、ケイ砂、軽石粉、スレート粉、アルミナ、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム、硫

20 酸カルシウム、二硫化モリブデン、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムや、これらをシラン処理したもの等が挙げられる。これらの添加剤は、2種類以上を組み合わせ使用することも可能である。たとえば、無機充填剤を含有させることにより、硬度や引張強度を向上することが可能である。また、無機充填剤として水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウムなどの金属水酸化物を使用した場

25 合には、優れた難燃性を付与できる場合がある。また前記ブロッキング防止剤としては、例えばシリカ、ゼオライト等が好適であり、これらは天然、合成の何れでもよくまた架橋アクリル真球粒子などの真球架橋粒子も好適である。また前記帯電防止剤としては、炭素数12～18のアルキル基を有するN，N-ビスー（

2-ヒドロキシエチル)ーアルキルアミン類やグリセリン脂肪酸エステルが好ましい。さらに、前記滑剤としては、脂肪酸金属塩系滑剤、脂肪酸アミド系滑剤、脂肪酸エステル系滑剤、脂肪酸系滑剤、脂肪族アルコール系滑剤、脂肪酸と多価アルコールの部分エステル、パラフィン系滑剤などが好ましく用いられ、これらの中から2種以上を選択して用いてもよい。

発明を実施するための最良の形態

以下に、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限を受けるものではない。

10 尚、実施例に先立ち各種測定法、評価法、実施例について説明する。

(硬度)

J I S K 6 3 5 2 に準拠し、試験片は12.0mm厚プレスシートを用いた。

(圧縮永久歪み)

15 J I S K 6 2 6 2 に準拠し、試験片は12.0mm厚さプレスシートを使用した。70℃×22時間または100℃×22時間、25%変形の条件にて測定した。

(引張特性)

引張特性は、J I S K-6 2 5 1 (加硫ゴムの引張試験方法)に準拠し、2.0mm厚さのプレスシートをダンベル状3号形の試験片に打ち抜いて、23℃、500mm/minの条件で測定した。用いた装置は、オートグラフAG-10TB (株式会社島津製作所製)である。

(制振性)

25 制振性は、動的粘弾性特性を評価した。動的粘弾性特性は、熱プレス成形により得られた2.0mm厚のシートから5mm×6mmの試験片を2枚切り出し、J I S K-6 3 9 4 (加硫ゴム及び熱可塑性ゴムの動的性質試験方法)に準拠して、周波数10Hz、歪み0.05%の条件で、剪断モードで測定した。用いた装置は、動的粘弾性測定装置DVA-200 (アイティー計測制御株式会社製)である。制振性は、tanδの値で評価し、この値が大きいほど制振性が優れて

いる。

(実施例等記載成分の内容)

APIB : 末端にアリル基を有するポリイソブチレン (製造例 1)

SIBS1 : スチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体 (製造例 2)

5 SIBS2 : スチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体 (製造例 3)

PP1 : ランダムポリプロピレン、グランドポリマー株式会社製 (商品名「グランドポリプロJ226EA」)

PP2 : ランダムポリプロピレン、グランドポリマー株式会社製 (商品名「グランドポリプロJ215W」)

10 PE1 : 高密度ポリエチレン、三井住友ポリオレフィン社製 (商品名「ハイゼックス」2200J)

PE2 : 低密度ポリエチレン、三井住友ポリオレフィン社製 (商品名「ハイゼックスL」900N)

15 PE3 : 直鎖状低密度ポリエチレン、三井住友ポリオレフィン社製 (商品名「ハイゼックス」UJ580)

OIL : パラフィン系プロセスオイル、株式会社ジャパンエナジー製 (商品名「P-500」)

架橋剤 (ヒドロシリル基含有化合物) : ポリメチルヒドロジェンシロキサン、GE東芝シリコーン株式会社製 (商品名「TSF-484」)

20 架橋触媒 : 0 価白金の 1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジアルケニルジシロキサン錯体、3 重量%キシレン溶液

SEBS : スチレン-エチレンブチレン-スチレン系ブロック共重合体、クレイトンポリマージャパン株式会社製 (商品名「クレイトンG1651」)

25 SEPS : スチレン-エチレンプロピレン-スチレン系ブロック共重合体、株式会社クラレ製 (商品名「セプトン4055」)

(製造例 1) [末端にアルケニル基を有するポリイソブチレン (APIB) の製造]

2 L のセパラブルフラスコの重合容器内を窒素置換した後、注射器を用いて、

エチルシクロヘキサン（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）142 mL及びトルエン（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）427 mLを加え、重合容器を -70°C のドライアイス／メタノールバス中につけて冷却した後、イソブチレンモノマー277 mL（2934 mmol）が入っている三方コック付耐圧ガラス製液化採取管にテフロン（登録商標）製の送液チューブを接続し、重合容器内にイソブチレンモノマーを窒素圧により送液した。p-ジクミルクロライド0.85 g（3.7 mmol）及び α -ピコリン0.68 g（7.4 mmol）を加えた。次にさらに四塩化チタン5.8 mL（52.7 mmol）を加えて重合を開始した。重合開始から2.5時間攪拌を行った後、重合溶液からサンプリング用として重合溶液約1 mLを抜き取った。続いて、アリルトリメチルシランの75%トルエン溶液1.68 g（11 mmol）を重合容器内に添加した。該混合溶液を添加してから2時間後に、大量の水に加えて反応を終了させた。

反応溶液を2回水洗し、溶媒を蒸発させ、得られた重合体を 60°C で24時間真空乾燥することにより目的のブロック共重合体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により得られた重合体の分子量を測定した。 M_n が45500、 M_w/M_n が1.10である末端にアリル基を有するポリイソブチレンが得られた。NMRから算出した末端アリル基の数は、一分子当たり2.0であった。

（製造例2）〔スチレンーイソブチレンースチレンブロック共重合体（SIBS1）の製造〕

500 mLのセパラブルフラスコの重合容器内を窒素置換した後、注射器を用いて、n-ヘキサン（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）95.4 mL及び塩化ブチル（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）135 mLを加え、重合容器を -70°C のドライアイス／メタノールバス中につけて冷却した後、イソブチレンモノマー54.4 mL（576 mmol）が入っている三方コック付耐圧ガラス製液化採取管にテフロン（登録商標）製の送液チューブを接続し、重合容器内にイソブチレンモノマーを窒素圧により送液した。p-ジクミルクロライド0.178 g（0.77 mmol）及びN,N-ジメチルアセトアミド0.124

g (1.42 mmol) を加えた。次にさらに四塩化チタン 1.69 mL (15.44 mmol) を加えて重合を開始した。重合開始から 75 分撹拌を行った後、重合溶液からサンプリング用として重合溶液約 1 mL を抜き取った。続いて、スチレンモノマー 13.83 g (132.8 mmol) を重合容器内に添加した。
5。スチレンモノマーを添加してから 45 分後に、大量の水に加えて反応を終了させた。

反応溶液を 2 回水洗し、溶媒を蒸発させ、得られた重合体を 60℃で 24 時間真空乾燥することにより目的のブロック共重合体 (SIBS1) を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により得られた重合体の分子量
10 を測定したところ、 M_n が 64,000、 M_w/M_n が 1.2 であった。また、NMR から算出したスチレン含量は 30% であった。

(製造例 3) [スチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体 (SIBS2) の製造]

500 mL のセパラブルフラスコの重合容器内を窒素置換した後、注射器を用
15 いて、*n*-ヘキサン (モレキュラーシーブスで乾燥したもの) 97.6 mL 及び塩化ブチル (モレキュラーシーブスで乾燥したもの) 140.5 mL を加え、重合容器を -70℃ のドライアイス/メタノールバス中につけて冷却した後、イソブチレンモノマー 47.7 mL (505.3 mmol) が入っている三方コック付耐圧ガラス製液化採取管にテフロン (登録商標) 製の送液チューブを接続し、
20 重合容器内にイソブチレンモノマーを窒素圧により送液した。p-ジクミルクロライド 0.097 g (0.42 mmol) 及び *N,N*-ジメチルアセトアミド 0.073 g (0.84 mmol) を加えた。次にさらに四塩化チタン 1.66 mL (15.12 mmol) を加えて重合を開始した。重合開始から 75 分撹拌を行った後、重合溶液からサンプリング用として重合溶液約 1 mL を抜き取った。
25。続いて、スチレンモノマー 13.71 g (131.67 mmol) を重合容器内に添加した。該混合溶液を添加してから 75 分後に、大量の水に加えて反応を終了させた。

反応溶液を 2 回水洗し、溶媒を蒸発させ、得られた重合体を 60℃で 24 時間

真空乾燥することにより目的のブロック共重合体（S I B S 2）を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により得られた重合体の分子量を測定したところ、 M_n が110,000、 M_w/M_n が1.2であった。また、NMRから算出したスチレン含量は30%であった。

5 (実施例1)

第一工程：製造例1で得られたA P I B、製造例2で得られたS I B S 1を表1に示した割合で合計40gになるように計量し、170℃に設定したラボプラ
ストミル（東洋精機株式会社製）を用いて3分間溶融混練し、次いで架橋剤を表
1に示した割合で添加し、架橋触媒を5 μ l添加後、トルクの値が最高値を示す
10 まで170℃でさらに溶融混練し動的架橋を行った。トルクの最高値を示してから3分混練後、動的架橋組成物（（A）成分）を取り出した。

第二工程：得られた（A）成分とP P 1を表1に示した割合で合計40gになるように計量し、170℃に設定したラボプラストミルを用いて5分間溶融混練し、熱可塑性エラストマー組成物を取り出した。得られた熱可塑性エラストマー
15 組成物は190℃で加熱プレス（神藤金属工業株式会社製）にて容易にシート状に成形することができた。得られたシートの、硬度、圧縮永久歪み、引張特性を上記方法に従って測定した。それぞれのシートの物性を表1に示す。

 (実施例2～5)

A P I B、S I B S 1、架橋剤、架橋触媒の配合量を表1のように変更した以外は実施例1と同様にして熱可塑性エラストマー組成物を得、物性を評価した。
20 それぞれの物性を表1に示す。

 (実施例6～9)

オレフィン系樹脂としてP P 2を使用し、P P 2と軟化剤の配合量を表1のように変更した以外は実施例5と同様にして熱可塑性エラストマー組成物を得、物
25 性を評価した。それぞれの物性を表1に示す。

 (比較例1)

製造例2で得られたS I B S 1を40g、170℃に設定したラボプラストミルを用いて5分間溶融混練し、取り出した。次に、190℃で加熱プレス（神藤

金属工業株式会社製) にてシート状に成形した。得られたシートの、硬度、圧縮永久歪み、引張特性を上記方法に従って測定した。それぞれのシートの物性を表 2 に示す。

(比較例 2)

- 5 S I B S 1 と P P 1 を表 2 に示した割合で合計 40 g になるように計量し、170℃に設定したラボプラストミルを用いて5分間溶融混練し、取り出した。次に、190℃で加熱プレス(神藤金属工業株式会社製) にてシート状に成形した。得られたシートの、硬度、圧縮永久歪み、引張特性を上記方法に従って測定した。それぞれのシートの物性を表 2 に示す。

10 (比較例 3)

- S E B S と P P 1、O I L を表 2 に示した割合で合計 40 g になるように計量し、170℃に設定したラボプラストミルを用いて5分間溶融混練し、取り出した。次に、190℃で加熱プレス(神藤金属工業株式会社製) にてシート状に成形した。得られたシートの、硬度、圧縮永久歪み、引張特性を上記方法に従って測定した。それぞれのシートの物性を表 2 に示す。

(比較例 4)

- S E P S と P P 1、O I L を表 2 に示した割合で合計 40 g になるように計量し、170℃に設定したラボプラストミルを用いて5分間溶融混練し、取り出した。次に、190℃で加熱プレス(神藤金属工業株式会社製) にてシート状に成形した。得られたシートの、硬度、圧縮永久歪み、引張特性を上記方法に従って測定した。それぞれのシートの物性を表 2 に示す。

20 実施例 3、5、比較例 1、3、4 で得られた熱可塑性エラストマー組成物の制振性を、上述の動的粘弾性特性により評価した。結果を表 1 および表 2 に示す。

(表 1)

(表 1)

	(A) 成分	A P I B	重量部	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
				重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
第一工程		S I B S 1	重量部	400	150	66	25	11	11	11	11	11
		架橋剤	重量部	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
		架橋触媒	μ l / 40g	5	9	14	18	20	20	20	20	20
		(A) 成分	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100
第二工程	(B) 成分	P P 1	重量部	20	20	20	20	20	—	—	—	—
		P P 2	重量部	—	—	—	—	—	25	25	35	50
		O I L	重量部	—	—	—	—	—	10	40	40	40
		硬度 (JIS-A / 直後)		61	57	62	58	65	70	60	68	75
圧縮永久歪み (70℃×22時間)				68	64	52	47	31	—	—	—	
圧縮永久歪み (100℃×22時間)				—	—	—	—	—	26	23	39	
引張破断強度				10.7	10.0	10.3	7.5	5.2	5.1	2.6	3.9	5.3
引張破断伸び				470	530	530	490	480	370	270	300	300
tan δ (-20℃)				—	—	0.75	—	0.62	—	—	—	—
tan δ (0℃)				—	—	0.57	—	0.43	—	—	—	—
tan δ (20℃)				—	—	0.30	—	0.24	—	—	—	—

(表 2)

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
PP1	重量部	—	20	20	20
OIL	重量部	—	—	70	70
SIBS1	重量部	100	100	—	—
SEBS	重量部	—	—	100	—
SEPS	重量部	—	—	—	100
硬度 (JIS-A/直後)		46	65	61	60
圧縮永久歪み (70℃×22 時間)	%	80	75	37	36
圧縮永久歪み (100℃×22 時間)	%	98	90	—	—
引張破断強度	MPa	12.6	11.4	15.6	15.5
引張破断伸び	%	520	460	720	830
tanδ (-20℃)		0.88	—	0.33	0.24
tanδ (0℃)		0.36	—	0.18	0.15
tanδ (20℃)		0.24	—	0.11	0.10

本発明の熱可塑性エラストマー組成物である実施例 1～5 は、従来の技術である SIBS (比較例 1) や、SIBS と PP1 との組成物 (比較例 2) と比較して、圧縮永久歪み特性が改良されていることがわかる。また、実施例 6～9 では、可塑剤を添加することにより、PP2 の添加量を高めても、柔軟性と良好な圧縮永久歪み特性を保持できることがわかる。一方、従来の技術である比較例 3 や比較例 4 に対し、実施例 3 や実施例 5 では、圧縮永久歪み特性が同等で、制振性に優れていることがわかる。

(実施例 10～24)

実施例 1～9 と同様の方法で、表 3 に示した配合量で熱可塑性エラストマー組成物のシートを作成し、硬度、圧縮永久歪み、引張特性を上記方法に従って測定した。それぞれのシートの物性を表 3 に示す。

(比較例 5～8)

比較例 1～4 と同様の方法で、表 4 に示した配合量で熱可塑性エラストマー組成物のシートを作成し、硬度、圧縮永久歪み、引張特性を上記方法に従って測定した。それぞれのシートの物性を表 4 に示す。

(表 3)

第一工程	(A) 成分	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
		重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	APIB	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	PP2	重量部	11	11	11	—	—	11	—	11	—	—	—	—	—	—
	PE1	重量部	—	—	—	11	11	—	11	—	11	25	—	—	25	—
	PE2	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25	—	—	25
	PE3	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25	—	—
	OIL	重量部	40	40	40	40	40	40	40	150	150	80	80	80	40	40
	架橋剤	重量部	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	架橋触媒	$\mu\text{L}/40\text{g}$	16	16	16	16	16	16	16	9	9	11	11	11	14	14
	(A) 成分	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	PP2	重量部	19	12	6	—	7	32	—	19	—	7.3	7.3	7.3	9	9
最終組成	PE1	重量部	—	7	13	19	12	6	—	32	—	—	—	—	—	—
	OIL	重量部	26	26	26	26	26	73	73	—	—	—	—	—	66	66
	APIB	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	PP2	重量部	40	29	20	—	11	20	60	60	11	15	15	15	15	15
	PE1	重量部	—	11	20	40	29	20	60	—	49	25	—	—	25	—
	PE2	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25	—	—	25
	PE3	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25	—	—
	OIL	重量部	80	80	80	80	80	80	150	150	150	80	80	80	150	150
	硬度 (JIS-A/直後)		61	62	63	60	62	58	64	58	60	63	58	50	60	51
	圧縮永久歪み (100℃×22時間) %		42	31	29	19	23	44	31	42	33	23	23	29	33	24
引張破断強度	MPa		3.4	3.4	3.4	3.1	3.9	2.6	2.3	1.6	1.8	3.1	2.6	1.4	1.8	1.3
	%		360	340	350	330	400	340	270	130	190	380	430	260	190	260

(表 4)

		比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
S I B S 2	重量部	100	100	100	100
P P 2	重量部	40	—	60	—
P E 1	重量部	—	40	—	60
O I L	重量部	80	80	150	150
硬度 (JIS-A/直後)		54	51	57	54
圧縮永久歪み (100℃×22 時間)	%	88	80	84	80
引張破断強度	M P a	3.4	3.0	1.7	1.7
引張破断伸び	%	450	440	260	270

実施例 10～15 および実施例 20～22 は、最終的な配合組成が、A P I B 100 重量部に対して、オレフィン系樹脂の合計量が 40 重量部、軟化剤が 80 重量部となっている。同様に、比較例 5、6 は、A P I B を S I B S に変更した以外は、同様の配合組成となっている。これらを比較すると、同程度の硬度（柔軟性）であるにもかかわらず、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、すべての場合において、圧縮永久歪みに優れていることがわかる。すなわち、オレフィン系樹脂が、ランダムポリプロピレンの場合でも、高密度ポリエチレンの場合でも、さらに、これらの混合物の場合でも、本発明の効果が得られることを示している。同様のことが、よりオレフィン系樹脂と軟化剤の割合が多い、実施例 16～19 と、比較例 7、8 との比較においても示されている。

また、実施例 20～24 に示すように、オレフィン系樹脂が高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンのいずれの場合においても、優れた圧縮永久歪みが得られており、種々のオレフィン系樹脂で、本発明の効果が確認された。

一方で、オレフィン系樹脂としてランダムポリプロピレンのみを使用した実施例 10 に対して、オレフィン系樹脂の一部または全部が高密度ポリエチレンである実施例 11～15 は、より圧縮永久歪みが優れており、本発明の効果は、オレフィン系樹脂としてポリエチレンを使用した場合に、最も顕著となることがわかる。このことは、よりオレフィン系樹脂と軟化剤の割合が多い、実施例 16～19 の場合でも、同様の結果を示している。

産業上の利用可能性

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、熱可塑性樹脂に対して一般に採用される成形方法及び成形装置を用いて成形でき、例えば、押出成形、射出成形、プレス成形、ブロー成形などによって溶融成形できる。また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、成形性、柔軟性、制振性、ガスバリア性、圧縮永久歪み特性に優れているため、パッキング材、シール材、ガスケット、栓体などの密封用材や、光学ドライブ用ダンパー、ハードディスクドライブの駆動装置用インシュレーター、土木・建築用ダンパー、自動車用制振材、鉄道車両用制振材、家電製品用制振材、防振材、自動車内装材、クッション材、日用品、電気部品、電子部品、スポーツ部材、グリップ、緩衝材、電線被覆材、包装材、各種容器、文具部品として有効に使用することができる。

請求の範囲

1. (A) 末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体が、芳香族ビニル系熱可塑性エラストマーおよびオレフィン系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の存在下で、ヒドロシリル基含有化合物により溶融混練下で架橋された組成物、

(B) 芳香族ビニル系熱可塑性エラストマーおよびオレフィン系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種、
からなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

2. (A) 成分において、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体100重量部に対し、芳香族ビニル系熱可塑性エラストマーおよびオレフィン系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の含有量が5～100重量部であることを特徴とする、請求項1に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

3. (A) 成分の合計量100重量部に対し、(B) 成分の含有量が5～100重量部であることを特徴とする、請求項1又は2のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

4. (A) 成分中の、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体100重量部に対し、さらに軟化剤(C)を1～300重量部含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

5. (A) 成分中の、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体が、アリルトリメチルシランと塩素の置換反応により末端にアリル基が導入されたものであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

6. (A) 成分中の、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体の数平均分子量が、1,000～500,000であり、1分子あたり少なくとも0.2個のアルケニル基を末端に有する重合体であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

7. (A) 成分中の、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体が、イソブチレンを50重量%以上含む重合体であることを特徴とする請求項1～6の

いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

8. (A) 成分、及び (B) 成分中の芳香族ビニル系熱可塑性エラストマーが、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック (a) とイソブチレンを主体とする重合体ブロック (b) からなるブロック共重合体であることを特徴とする

5 請求項 1～7 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

9. (A) 成分、及び (B) 成分中の芳香族ビニル系熱可塑性エラストマーが、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック (a) -イソブチレンを主体とする重合体ブロック (b) -芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック (a) の構造を示す重量平均分子量が 40,000～200,000 のトリブ

10 ロック共重合体であることを特徴とする請求項 8 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

10. (A) 成分中のオレフィン系樹脂がポリプロピレンであることを特徴とする、請求項 1～9 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

11. (A) 成分中のオレフィン系樹脂がポリエチレンであることを特徴とする、請求項 1～9 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

12. (B) 成分中のオレフィン系樹脂がポリプロピレンであることを特徴とする、請求項 1～11 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

13. (B) 成分中のオレフィン系樹脂がポリエチレンであることを特徴とする、請求項 1～11 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

14. (A) 成分中のオレフィン系樹脂がランダムポリプロピレンであることを特徴とする、請求項 10 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

15. (A) 成分中のオレフィン系樹脂が高密度ポリエチレンであることを特徴とする、請求項 11 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

16. (B) 成分中のオレフィン系樹脂がランダムポリプロピレンであることを特徴とする、請求項 12 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

17. (B) 成分中のオレフィン系樹脂が高密度ポリエチレンであることを特徴とする、請求項 13 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

18. 軟化剤 (C) がパラフィン系オイルであることを特徴とする請求項 4～1

7のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13274

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L23/22, C08J3/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08J3/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 03/002654 A1 (Kaneka Corp.), 09 January, 2003 (09.01.03), Full descriptions (Family: none)	1-18
X A	JP 11-100508 A (Kaneka Corp.), 13 April, 1999 (13.04.99), Full descriptions (Family: none)	1-9, 18 10-17
X A	JP 11-100473 A (Kaneka Corp.), 13 April, 1999 (13.04.99), Full descriptions (Family: none)	1-9, 18 10-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
17 November, 2003 (17.11.03)Date of mailing of the international search report
02 December, 2003 (02.12.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/13274

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-316483 A (Advanced Erasutoma Systems L.P.), 13 November, 2001 (13.11.01), Full descriptions (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08L23/22, C08J3/24		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08L1/00-101/16, C08J3/24		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	WO 03/002654 A1 (鐘淵工業株式会社) 2003. 01. 09, 全明細書 (ファミリーなし)	1-18
X	JP 11-100508 A (鐘淵工業株式会社) 1999. 04. 13, 全明細書 (ファミリーなし)	1-9, 18
A		10-17
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	17. 11. 03	国際調査報告の発送日 02. 12. 03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 三谷 祥子	4 J 9362 電話番号 03-3581-1101 内線 3494

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 11-100473 A (鐘淵工業株式会社)1999. 04. 13, 全明細書 (ファミリーなし)	1-9, 18 10-17
X	JP 2001-316483 A(アドバンスト エラストマー システムズ, エ ル. ピー.)2001. 11. 13 , 全明細書 (ファミリーなし)	1-18